

ADHESIVE SHEET FOR STICKING WAFER AND SEMICONDUCTOR DEVICE**Publication number:** JP2002158276**Publication date:** 2002-05-31**Inventor:** AICHI KATSUhide; HASEGAWA YUJI; SUGIURA MINORU; MASUKO TAKASHI**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD**Classification:**

- International: C09J7/02; C09J133/00; C09J163/00; C09J175/14; C09J201/00; H01L21/301; H01L21/52; H01L21/58; H01L21/68; H01L21/683; C09J7/02; C09J133/00; C09J163/00; C09J175/14; C09J201/00; H01L21/02; H01L21/67; (IPC1-7): H01L21/68; C09J7/02; H01L21/301; H01L21/52

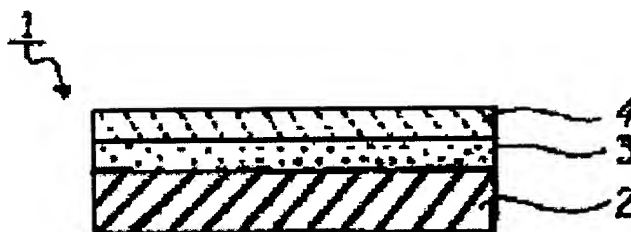
- european: H01L21/58; H01L21/68T

Application number: JP20000353569 20001120**Priority number(s):** JP20000353569 20001120

Report a data error here

Abstract of JP2002158276

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep enough chip space in expanding process after wafer dicing in a adhesive sheet having a wafer fixing function and a die adhesion function, and to realize high anti-reflow-crack for a semiconductor device that uses the adhesive sheet. **SOLUTION:** This adhesive sheet is provided with a radiation hardening adhesive layer 3, which consists of adhesive and radiation polymerization oligomer, and an adhesive layer for die adhesion 4 on a base element 2 in this order. In this adhesive sheet, the elastic modulus after radiation hardening of the radiation hardening adhesive layer is from 0.1 to 10 MPa, the coefficient of water absorption of the adhesive layer for die adhesion is 1.5 volume % or less, and elastic modulus at 250 deg.C is 10 MPa or less.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

4/5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-158276
(P2002-158276A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/68		H 0 1 L 21/68	N 4 J 0 0 4
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 5 F 0 3 1
H 0 1 L 21/52		H 0 1 L 21/52	C 5 F 0 4 7
	21/301	21/78	E
			M
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-353569 (P2000-353569)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000.11.20)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 愛知 且英

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72) 発明者 長谷川 雄二

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外8名)

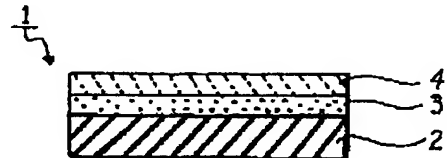
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウエハ貼着用粘着シートおよび半導体装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ウエハ固定機能とダイ接着機能とを兼ね備えたウエハ貼着用粘着シートにおいて、ウエハダイシング後のエキスパンディング工程における十分なチップ間隔を確保し、さらに、該粘着シートを使用した半導体装置において、高い耐リフロックラック性を実現する。

【解決手段】 基材2面上に、粘着剤と放射線重合性オリゴマーとからなる放射線硬化型粘着剤層3と、ダイ接着用接着剤層4とがこの順に形成されてなるウエハ貼着用粘着シートにおいて、該放射線硬化型粘着剤層の放射線硬化後における弾性率が0.1~10MPaであり、かつダイ接着用接着剤層の接着剤層の吸水率が1.5体積%以下であり、250℃における弾性率が10MPa以下とする。



FP03-0042-00uS

" 0042-01uS

" 0044-00uS

" 0046-00uS

" 0270-00uS

" 0278-00uS

'06.10.03

OA JP

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材面上に、少なくとも粘着剤と放射線重合性オリゴマーとからなる放射線硬化型粘着剤層と、ダイ接着用接着剤層とがこの順に形成されてなるウエハ貼着用粘着シートにおいて、該放射線硬化型粘着剤層の放射線硬化後における弾性率が0.1～10MPaであり、かつダイ接着用接着剤層の吸水率が1.5体積%以下であり、250℃における弾性率が10MPa以下であることを特徴とするウエハ貼着用粘着シート。

【請求項2】 前記放射線硬化型粘着剤層中に、該放射線重合性オリゴマーが、1～30μmの分散粒径を有し、かつ均一に分散されてなる請求項1に記載のウエハ貼着用粘着シート。

【請求項3】 上記ダイ接着用接着剤層の残存揮発分が3.0重量%以下である請求項1または2に記載のウエハ貼着用粘着シート。

【請求項4】 上記ダイ接着用接着剤層は、半導体素子と該支持部材とを接着した段階でのピール強度が0.5kgf/5mm×5mmチップ以上である請求項1～3のいずれかに記載のウエハ貼着用粘着シート。

【請求項5】 上記ダイ接着用接着剤層の飽和吸湿率が1.0体積%以下である請求項1～4のいずれかに記載のウエハ貼着用粘着シート。

【請求項6】 上記ダイ接着用接着剤層で上記半導体素子を上記支持部材に接着した段階で、上記接着剤層内部と、上記接着剤層及び上記支持部材の界面とに存在するボイドが、ボイド体積率10%以下である請求項1～5のいずれかに記載のウエハ貼着用粘着シート。

【請求項7】 上記基材層が、エネルギー線透過型である請求項1～6のいずれかに記載のウエハ貼着用粘着シート。

【請求項8】 少なくとも半導体素子と支持部材とを含む半導体装置であって、請求項1～7のいずれかに記載のウエハ貼着用粘着シートのダイ接着用接着剤層を介して、半導体素子が支持部材に接着されていることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はウエハ貼着用粘着シートおよび半導体装置に関し、さらに詳しくは、半導体ウエハを小片に切断分離する工程とリードフレームにダイボンディングする工程に用いられるウエハ貼着用粘着シート、およびその粘着シートを使用してなる半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコン、ガリウムヒ素などの半導体ウエハは大径の状態で製造され、このウエハは小片のダイ（以下、チップという）に切断分離（ダイシング）された後に次の工程であるマウント工程に移されている。この際、半導体ウエハは予め粘着シートに貼着された状態

でダイシング、洗浄、乾燥、エキスパンディング、ピックアップの各工程が加えられた後、次工程のボンディング工程に移送される。

【0003】 このような半導体ウエハのダイシング工程からピックアップ工程に至る工程で用いられる粘着シートとしては、ダイシング工程から乾燥工程までは半導体素子のチップ（以下、チップという）に対して十分な接着力を有しており、ピックアップ時にはチップに粘着剤が付着しない程度の接着力を有しているものが望まれている。

【0004】 ピックアップされたチップは、ダイボンディング工程において、エポキシ接着剤などのダイ接着用接着剤を介してリードフレームに接着され、半導体装置が製造されている。しかしながら、チップが非常に小さな場合には、適量の接着剤を塗布することが困難であり、チップから接着剤がはみ出したり、あるいはチップが大きい場合には、接着剤量が不足するなど、十分な接着力を有するように接着を行うことができないなどという問題点があった。またこのようなダイ接着用接着剤の塗布作業は煩雑でもあり、プロセスを簡略化するためにも改善が要求されている。

【0005】 このような問題点を解決するために、ウエハ固定機能とダイ接着機能とを同時に兼ね備えたウエハ貼着用粘着シートが種々提案されている（たとえば、特開平2-32181号公報、特開平3-268345号公報、特公平3-34853号公報等参照）。

【0006】 特開平2-32181号公報には、（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エポキシ樹脂、光重合性低分子化合物、熱活性型潜在性エポキシ樹脂硬化剤および光重合開始剤よりなる組成物から形成される接着剤層と、基材とからなる粘着テープが開示されている。この接着剤層は、ウエハダイシング時には、ウエハを固定する機能を有し、ダイシング終了後、エネルギー線を照射すると硬化し、基材との間の接着力が低下する。したがって、チップのピックアップを行うと、接着剤層は、チップとともに剥離する。接着剤層を伴った半導体素子をリードフレームに載置し、加熱すると、接着剤層が接着力を発現し、半導体素子とリードフレームとの接着が完了する。

【0007】 特公平3-34853号公報には、剥離層が実質的に存在しない表面を有する重合体支持フィルムと、導電性接着剤とからなるダイシング用フィルムが教示されている。この導電性接着剤は、上記の接着剤層と略同等の機能を有する。

【0008】 また特開平3-268345号公報には、支持基材上に設けられた加熱発泡粘着層の上に、ダイ接着用の接着剤層が設けられており、加熱により該接着剤層と加熱発泡粘着層とが剥離可能となる、半導体ウエハの分断時の支持機能を兼ね備えたダイ接着用シートが教示されている。

10

20

30

40

50

【0009】上記公報類に開示されているウエハ貼着用粘着シートは、いわゆるダイレクトダイボンディングを可能にし、ダイ接着用接着剤の塗布工程を省略できるようになる。

【0010】本発明者らは、このようなダイレクトダイボンディングを可能にするようなウエハ貼着用粘着シートの1種として、基材面上に、放射線硬化型粘着剤層と、ダイ接着用接着剤層とがこの順に形成されてなるウエハ貼着用粘着シートについての改良研究を行っている。

【0011】放射線硬化型粘着剤としては従来より、光照射によって三次元網状化する、分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個以上有する低分子量放射線硬化性化合物からなる粘着剤が提案されている。粘着剤の硬化は、その粘着剤中に含まれる放射線硬化性化合物を放射線照射によって硬化させ粘着剤に三次元網状化構造を与えて、その流動性を著しく低下させる原理に基づく。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記した、基材面上に、放射線硬化型粘着剤層と、ダイ接着用接着剤層とがこの順に形成されてなるウエハ貼着用粘着シートについて、特にエキスパンディング工程およびピックアップ工程において次のような問題点があった。

【0013】エキスパンディング工程は、ダイシングされた半導体素子（チップ）の間隔を広げ、チップのピックアップを容易にする工程である。上記のウエハ貼着用粘着シートを用いると、粘着剤層の硬化が相当進行し、粘着剤層がかなり硬くなる（10～100MPa）。このためシートの伸び率（拡張率）が小さくなるため、所望のチップ間隔を得るのが困難であった。すなわち、隣接するチップとチップとの間隔が十分に得られず、ピックアップ工程における認識不良の原因となり、誤動作を起こすことがあった。また上記のような問題点があるため、用いられる基材についても限定される場合があった。

【0014】一方、これまでそれほど注目されなかったダイ接着用接着剤について、半導体パッケージの実装方法が、従来のピン挿入型に代わり、高密度実装に適した表面実装型が主流になってきたことによる耐熱性の向上が課題となっている。この表面実装型パッケージは、リードをプリント基板等に直接はんだ付けするために、赤外線リフローやペーパーフェーズリフロー、はんだディップなどにより、パッケージ全体を加熱して実装される。この際、パッケージ全体が210～260℃の高温にさらされるため、パッケージ内部に水分が存在すると、水分の爆発的な気化により、パッケージクラック（以下リフロークラックという）が発生する。このリフロークラックは、半導体パッケージの信頼性を著しく低下させるため、深刻な問題・技術課題となっている。ダ

イ接着用接着剤に起因するリフロークラックの発生メカニズムは、次の通りである。半導体パッケージは、保管されている間に（1）ダイ接着用接着剤が吸湿し、

（2）この水分がリフローはんだ付けの実装時に、加熱によって水蒸気化し、（3）この蒸気圧によってダイ接着用接着剤の破壊やはく離が起こり、（4）リフロークラックが発生する。封止材の耐リフロークラック性が向上してきている中で、ダイ接着用接着剤に起因するリフロークラックは、特に薄型パッケージにおいて、重大な問題となっており、耐リフロークラック性の改良が強く要求されている。ダイ接着用接着剤層については、例えば特開第2000-104040号において、ウエハの反りや接着剤層中のボイドを低減することにより耐リフロー性の良好なフィルム状接着剤の物性の条件が提案されている。しかし、半導体の実装技術の進歩に対応するため、常に改良、改善が要求されつづける必要がある。

【0015】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、ウエハ固定機能とダイ接着機能とを同時に兼ね備えたウエハ貼着用粘着シートにおいて、粘着剤層に起因するエキスパンディング工程およびピックアップ工程における上記問題点を解決すると同時に、高い耐リフロークラック性を実現する事を目的としている。また本発明は、上記問題点を解決することにより、基材の材料マージンを広げることを目的としている。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートは、基材面上に、少なくとも粘着剤と放射線重合性オリゴマーとからなる放射線硬化型粘着剤層と、ダイ接着用接着剤層とがこの順に形成されてなり、該放射線硬化型粘着剤層の放射線硬化後における弾性率が0.1～10MPaであり、かつダイ接着用接着剤層の接着剤層の吸水率が1.5体積%以下であり、250℃における弾性率が10MPa以下であることを特徴とする。

【0017】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートにおいては、前記放射線硬化型粘着剤層中において、該放射線重合性オリゴマーが、1～30μmの分散粒径を有し、かつ均一に分散されてなることが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に係るウエハ貼着用粘着シート（以下、粘着シートという）1は、その断面図が図1に示されるように、基材2と、この上に形成された放射線硬化型粘着剤層3と、放射線硬化型粘着剤層3上に形成されたダイ接着用接着剤層4とから構成されている。使用前にはこのダイ接着用接着剤層4を保護するため、図2に示すようにダイ接着用接着剤層4の上面に剥離性シート5を仮粘着しておくことが好ましい。

【0019】本発明に係る粘着シートの形状は、テープ状、ラベル状などあらゆる形状をとりうる。以下、本発

10

20

30

40

50

明で用いられる基材2、放射線硬化型粘着剤層3およびダイ接着用接着剤層4について順次説明する。

【0020】基材2としては、長さ方向および幅方向に延伸性を有する合成樹脂フィルムを基材として用いることが好ましい。このような基材2としては、具体的には、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、エチレン酢10
ビフィルム、アイオノマーおよびエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体フィルム等ならびにこれらの架橋フィルムが用いられる。またこれらの積層フィルムであってもよい。基材2の膜厚は、通常は10~300 μ m程度であり、好ましくは50~200 μ m程度である。

【0021】本発明の粘着シートでは、後述するように、その使用に当たり、電子線(EB)や紫外線(UV)などの放射線照射が行なわれるが、EB照射の場合には、該基材2は透明である必要はないが、UV照射をして用いる場合には、透明である必要がある。

【0022】放射線硬化型粘着剤層3は、少なくとも粘着剤と放射線重合性オリゴマーとから形成されている。放射線硬化型粘着剤層3の放射線硬化後における弾性率は、0.1~10MPaであり、好ましくは0.5~5MPaである。

【0023】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートにおいては、放射線硬化後の放射線硬化型粘着剤3層が上記のように特定の弾性率を有する。したがって、放射線照射を行うと、放射線硬化型粘着剤層3の粘着力はチップのピックアップを行える程度に粘着力が低下し、また充20
分なエキスパンディングを行える程度の弾性率が維持される。この結果、所望のチップ間距離が容易に得られるようになる。

【0024】このような放射線硬化型粘着剤層3の膜厚は、通常は、3~50 μ m程度であり、好ましくは5~30 μ m程度である。また放射線硬化型粘着剤層3中において、放射線重合性オリゴマーは、好ましくは1~30 μ m、特に好ましくは1~10 μ mの分散粒径を有し、放射線硬化型粘着剤層3中に均一に分散している。ここで、分散粒径は、放射線硬化型粘着剤層3を、6040
0倍の顕微鏡で観察して、顕微鏡内のスケールにて実測することで決定される値である。また、均一分散とは、隣接する粒子間の距離が、0.1~10 μ mである状態をいう。分散粒径が30 μ mを超える場合、放射線硬化性粘着剤層3は、実質上、相分離しており、放射線硬化前の粘着性も、放射線硬化後のピックアップ性も実現できない。また分散粒径が全て0.1 μ m以下の場合、放射線硬化性粘着剤層3は、実質上、完全相溶系であり、放射線硬化後の弾性率が上昇し、エキスパンディングおよびピックアップ性に劣ってしまう。このような構50

造は、「海島構造」と呼ばれ、放射線を照射すると重合硬化する部分(島部)と、重合にあずからない部分(海部)とが均一に分散にしている状態である。したがって、放射線照射を行うと、重合硬化した部分においては粘着力、弾性率ともに大幅に低下するが、重合硬化にあずからない部分においては粘着力、弾性率ともに維持される。この結果、全体としては、チップ(ダイ接着用接着剤を伴う)のピックアップを行える程度に粘着力が低下し、また充分なエキスパンディングを行える程度の弾性率が維持される。

【0025】ここで、弾性率は以下の手法により決定される値である。すなわち、粘着剤層3を構成する放射線硬化型粘着剤を80W/cmの高圧水銀灯下に置き、1秒間放射線を照射する。これを円柱状に貼り合わせ、底面 ϕ 8mm、高さ5mmとし、これを粘弾性測定に供した。放射線硬化後の試料の貯蔵弾性率は、レオメトリックス(製)RDS-IIを用いて剪断法により測定された。測定条件は、23 $^{\circ}$ C、500rad/秒である。

【0026】放射線硬化型粘着剤層3を構成する粘着剤としてはアクリル系粘着剤が好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸エステルあるいはその誘導体を主たる構成単量体単位とする(メタ)アクリル酸エステル共重合体、あるいはこれら共重合体の混合物が用いられ20
る。

【0027】特に、(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、アルキル基の炭素数が1~14である(メタ)アクリル酸アルキルエステルから選択される少なくとも1種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニルから選択される少なくとも1種の酸基を有しない極性モノマーと、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸から選択される少なくとも1種の酸基を有するコモノマーとの共重合体30
が用いられる。

【0028】このような(メタ)アクリル酸エステル共重合体中では、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、酸基を有しない極性モノマーと、酸基を有するコモノマーとの比は、通常35~99/1~60/0~5であり、特に好ましくは70~95/5~30/0である。

【0029】コモノマーとして、酸基を有しない極性モノマーが60重量%を超えて共重合されると、放射線硬化型粘着剤層3は、完全相溶系となり、放射線硬化後における弾性率が10MPaを超えてしまい、充分なエキスパンド性、ピックアップ性が得られなくなり、一方、1重量%未満で共重合されると、放射線硬化型粘着剤層3は不均一な分散系となり、良好な粘着物性が得られな40
くなる。

【0030】(メタ)アクリル酸エステル共重合体中における、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと(酸基を有しない極性モノマー+酸基を有するモノマー)との重量比は、通常99/1~60/40であり、特に好ましくは95/5~80/20である。なお、酸基を有するモノマーとして(メタ)アクリル酸が共重合される場合には、(メタ)アクリル酸の共重合量は、5重量%以下であることが好ましい。酸基を有するモノマーとして(メタ)アクリル酸が5重量%を超えて共重合されると、放射線硬化型粘着剤層3は、完全相溶系となり充分なエキスパンド性、ピックアップ性が得られなくなる場合がある。

【0031】またこれらのモノマーを共重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量は、 $2.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^5$ であり、好ましくは、 $4.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^5$ である。

【0032】放射線硬化型粘着剤層3を構成する放射線重合性オリゴマーとしては、分子量が3000~30000程度、好ましくは5000~10000程度であり、分子内に炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有する化合物が用いられる。具体的には、ウレタンアクリレート系オリゴマー、エポキシ変性ウレタンアクリレートオリゴマーあるいはエポキシアクリレートオリゴマー等が用いられる。

【0033】ウレタンアクリレート系オリゴマーは、ポリエステル型またはポリエーテル型などのポリオール化合物と、多価イソシアネート化合物たとえば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネートなどを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、ヒドロキシル基を有するアクリレートあるいはメタクリレートたとえば2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレートなどを反応させて得られる。このウレタンアクリレート系オリゴマーは、炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有する放射線重合性化合物である。

【0034】このようなウレタンアクリレート系オリゴマーとして、特に分子量が3000~30000、好ましくは3000~10000、さらに好ましくは4000~8000であるものが好ましい。

【0035】本発明における放射線硬化型粘着剤中の粘着剤と放射線重合性オリゴマーの配合比は、粘着剤100重量部に対して放射線重合性オリゴマーは20~200重量部、特に50~150重量部の範囲の量で用いられることが好ましい。この場合には、放射線硬化型粘

着剤層3とダイ接着用接着剤層4との間に大きな初期接着力が得られ、しかも放射線照射後には接着力は大きく低下し、容易に半導体素子とダイ接着用接着剤層4とを該粘着シートからピックアップすることができる。またある程度の弾性率が維持されるため、エキスパンディング工程において、所望のチップ間隔を得ることが容易になり、かつチップのズレ等も発生せず、ピックアップを安定して行えるようになる。

【0036】粘着剤層3を構成する放射線硬化型粘着剤は、上記粘着剤と放射線重合性オリゴマーとを、所定重量部混合後、攪拌することにより得られる。また必要に応じては、放射線硬化型粘着剤層3中に、反応性希釈剤を添加してもよい。反応性希釈剤としては、分子量が100~3000程度、好ましくは100~1500程度であり、分子内に炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有する重合性化合物が用いられる。具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートあるいは1, 4-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、市販のオリゴエステルアクリレートなどが用いられる。反応性希釈剤は、粘着剤100重量部に対して0~50重量部、特に0~30重量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0037】さらに上記の放射線硬化型粘着剤層3中に、光反応開始剤を混入することにより、光照射による重合硬化時間ならびに光線照射量を少なくなることができる。このような光反応開始剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジベンジル、ジアセチル、 β -クロールアンスラキノンなどが挙げられる。光反応開始剤は、粘着剤100重量部に対して0.1~10重量部、特に0.5~5重量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0038】また必要に応じては、放射線硬化型粘着剤層3中に、放射線照射により着色する化合物を含有させることもできる。このような放射線照射により、着色する化合物を粘着剤層3に含ませることによって、粘着シートに放射線が照射された後には該シートは着色され、したがって光センサーによって半導体素子を検出する際に検出精度が高まり、半導体素子のピックアップ時に誤動作が生ずることがない。また粘着シートに放射線が照射されたか否かが目視により直ちに判明するという効果が得られる。

【0039】放射線照射により着色する化合物は、放射線の照射前には無色または淡色であるが、放射線の照射により有色となる化合物であって、この化合物の好ましい具体例としてはロイコ染料が挙げられる。ロイコ染料としては、慣用のトリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系のものが好ましく用いられる。具体的には3-[N-(p-トリルアミノ)]-7-アニリノフルオラン、3-[N-(p-トリル)-N-メチルアミノ]-7-アニリノフルオラン、3-[N-(p-トリル)-N-エチルアミノ]-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、クリスタルバイオレットラクトン、4, 4', 4"-トリスジメチルアミノトリフェニルメタノール、4, 4', 4"-トリスジメチルアミノトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0040】これらロイコ染料とともに好ましく用いられる顔色剤としては、従来から用いられているフェノールホルマリン樹脂の初期重合体、芳香族カルボン酸誘導体、活性白土などの電子受容体が挙げられ、さらに、色調を変化させる場合は種々公知の発色剤を組合せて用いることもできる。

【0041】このような放射線照射によって着色する化合物は、一旦有機溶媒などに溶解された後に接着剤層中に含ませてもよく、また微粉末状にして粘着剤層中に含ませてもよい。この化合物は、粘着剤層中に0.01~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の量で用いられることが望ましい。該化合物が10重量%を超えた量で用いられると、粘着シートに照射される放射線がこの化合物に吸収されすぎてしまうため、粘着剤層の硬化が不十分となることがあり、一方該化合物が0.01重量%未満の量で用いられると放射線照射時に粘着シートが十分に着色しないことがあり、半導体素子のピックアップ時に誤動作が生じやすくなることがある。

【0042】また、上記の放射線硬化型粘着剤層3中にエキスパンディング剤を添加することもできる。エキスパンディング剤を添加することにより、放射線硬化型粘着剤層3の重合硬化後のエキスパンドがさらに容易になる。エキスパンディング剤としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

【0043】(a) 高級脂肪酸またはこれらの誘導体ステアリン酸、ラウリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、2-エチルヘキソイル酸、オレイン酸、リノール酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸などの、上記の酸のエステル類。上記の酸の金属塩たとえばLi、Mg、Ca、Sr、Ba、Cd、Zn、Pb、Sn、K、Na塩あるいは上記金属を2種以上含む複合金属塩など。

【0044】(b) Siあるいはシロキサン構造を有する化合物。

シリコンオイルなど。

(c) フッ素を含む化合物。

(d) エポキシ化合物。

エポキシステアリン酸メチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化アミノ油脂肪酸ブチル、エポキシ化テトラヒドロナフタレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ化ブタジエン。

【0045】(e) ポリオール化合物またはこれらの誘導体。

グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなど。

上記化合物の含窒素または含硫黄あるいは金属錯体。

【0046】(f) β -ジケト化合物またはこれらの誘導体。

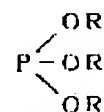
アセト酢酸エステル、デヒドロ酢酸、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ステアロイルベンゾイルメタン、ジベンジルメタン。上記化合物の金属錯体。

【0047】(g) ホスファイト類

トリフェニルホスフィン、ジフェニル亜ホスフィン、酸フェニル、水添ビスフェノールAホスファイトポリマー、

【0048】

【化1】



(式中、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ である。)

【0049】

【化2】



(式中、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ である。)

【0050】エキスパンディング剤は、粘着剤層3中に0~10重量%、特に0~5重量%の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0051】さらに上記の放射線硬化型粘着剤層3中に帯電防止剤を添加することもできる。帯電防止剤を添加することにより、エキスパンド時あるいはピックアップ時に発生する静電気を抑制できるため、チップの信頼性が向上する。帯電防止剤としては、具体的には、アニオン性、カチオン性、非イオン性、ないし両イオン性の一般に公知の活性剤、カーボンブラック、銀、ニッケル、アンチモンドープスズ酸化物、スズドープインジウム酸化物などの粉体等が用いられる。帯電防止剤は、粘着剤層3中に0~50重量%、特に0~30重量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0052】また上記の粘着剤中に、イソシアナート系

硬化剤を混合することにより、初期の接着力を任意の値に設定することができる。このような硬化剤としては、具体的には多価イソシアネート化合物、たとえば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、リジンイソシアネートなどが用いられる。硬化剤は、粘着剤100重量部に対して0~50重量部、特に0~20重量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0053】さらに本発明では、基材中に砥粒が分散されていてもよい。この砥粒は、粒径が0.5~100 μ m、好ましくは1~50 μ mであって、モース硬度は6~10、好ましくは7~10である。具体的には、グリーンカーボランダム、人造コランダム、オプティカルエメリー、ホワイトアラランダム、炭化ホウ素、酸化クロム(III)、酸化セリウム、ダイヤモンドパウダーなどが用いられる。このような砥粒は無色あるいは白色であることが好ましい。このような砥粒は、基材2中に0.5~70重量%、好ましくは5~50重量%の量で存在している。このような砥粒は、切断ブレードをウエハのみならず基材2にまでも切り込むような深さで用いる場合に、特に好ましく用いられる。

【0054】上記のような砥粒を基材中に含ませることによって、切断ブレードが基材中に切り込んできて、切断ブレードに粘着剤が付着しても砥粒の研磨効果により、目づまりを簡単に除去することができる。

【0055】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートは、上記の基材2、放射線硬化型粘着剤層3およびダイ接着用接着剤層4からなる。接着剤層4を構成するダイ接着用接着剤としては次の(1)および(2)の物性をみたし、好ましくは次の(3)~(6)の物性を1つ以上みたす樹脂組成が用いられる。(1)250℃における弾性率が10MPa以下(2)吸水率が1.0vol%以下(3)残存揮発分が3.0wt%以下(4)飽和吸湿率が1.5vol%以下(5)半導体素子を支持部材に接着した段階でダイ接着用接着剤層中と、ダイ接着用接着剤層及び支持部材の界面とに存在するボイドの体積率が10%以下(6)ダイ接着用接着剤層を介して、半導体素子を支持部材に接着した段階でのピール強度が0.5kgf/5×5mmチップ以上。

【0056】250℃における弾性率が10MPa以下のダイ接着用接着剤を使用してダイボンディングを行えば、十分なピール強度(例えば、ダイボンディング条件: 温度150~250℃、時間0.1秒以上2秒未満、圧力0.1~4gf/mm²の条件

で0.5kgf/5×5mmチップ以上の強度)を得ることができる。また、ダイ接着用接着剤の吸水率が1.0vol%以下であれば、ダイボンディング後、リフロー等で半導体装置が高温に曝されても、ダイ接着用接着剤中の水分によるクラック発生を大幅に抑制することができる。

【0057】本発明では、ダイ接着用接着剤層は上記

(1)および(2)に加えて、(3)~(6)の物性・特性の二以上を兼ね備えることができる。兼ね備えることが好ましい物性・特性としては、例えば

(A) 緩和吸湿率が1.0vol%以下かつ残存揮発分が3.0wt%以下のダイ接着用接着剤層、(B) 飽和吸湿率が1.0vol%以下かつ半導体素子を支持部材に接着した段階でのピール強度が0.5kgf/5×5mmチップ以上のダイ接着用接着剤層、(C) 残存揮発分が3.0wt%以下、かつ、半導体素子を支持部材に接着した段階でのピール強度が0.5kgf/5×5mmチップ以上のダイ接着用接着剤層、(D) 飽和吸湿率が1.0vol%以下、残存揮発分が3.0wt%以下かつ半導体素子を支持部材に接着した段階でのピール強度が0.5kgf/5×5mmチップ以上のダイ接着用接着剤層である。

【0058】本発明では、ダイ接着用接着剤層の上記

(3)~(6)の物性・特性は使用目的に応じ、任意の組み合わせをとることができる。また、上記の物性・特性を任意組み合わせたダイ接着用接着剤層を、半導体素子を支持部材に接着した段階で半導体素子の大きさからはみ出さないようなフィルム状ダイ接着用接着剤層として使用することが好ましい。

【0059】ダイ接着用接着剤層4を構成する樹脂組成として、具体的には、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、ポリアミド、ポリエチレン、ポリスルホン等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、あるいは、アクリル樹脂、ゴム系ポリマー、フッ素ゴム系ポリマー、フッ素樹脂等の接着剤が用いられる。またこれらの2種以上の混合物であってもよい。

【0060】本発明におけるダイ接着用接着剤の有機材料として、ポリイミド樹脂が好ましい。ポリイミド樹脂の原料として用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、1,2- (エチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,3- (トリメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,4- (テトラメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,5- (ペンタメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,6- (ヘキサメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,7- (ヘプタメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,8- (オクタメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,9- (ノナメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,10- (デカメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,12- (ドデカメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1,16- (ヘ

キサデカメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 18- (オクタデカメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メチルフェニルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシリル) ベンゼン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス (トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス (エキソ-βシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物) スルホン、βシクロ- (2, 2, 2) -オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス

(3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス [4- (3, 4-ジカルボキシフェニル) フェニル] ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸無水物)、5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0061】またポリイミド樹脂の原料として用いられるジアミンとしては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス (4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル) メタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、2, 2'- (3, 4'-ジアミノジフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2- (3, 4'-ジアミノジフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、3, 3'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、3, 4'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、4, 4'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、2, 2-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-3-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フ

エニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミンや、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0062】テトラカルボン酸二無水物とジアミンを公知の方法で縮合反応させてポリイミドを得ることができる。すなわち、有機溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを等モル又はほぼ等モル用い(各成分の添加順序は任意)、反応温度80℃以下、好ましくは0~50℃で反応させる。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0063】ポリイミドは、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃~250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。本発明におけるダイ接着用接着剤の有機材料として、ポリイミドの他、グリシジルエーテル型、グリシジルアミン型、グリシジルエステル型、脂環型のエポキシ樹脂が使用できる。

【0064】本発明の半導体装置の製造においては、ダイボンド(接着)の条件は、温度100~350℃、時間0.1~20秒、圧力0.1~30gf/mm²が好ましく、温度150~250℃、時間0.1秒以上2秒未満、圧力0.1~4gf/mm²がより好ましく、温度150~250℃、時間0.1秒以上1.5秒以下、圧力0.3~2gf/mm²が最も好ましい。

【0065】ダイ接着用接着剤層4の膜厚は、通常は3~100μm程度であり、好ましくは10~60μm程度である。さらに、ダイ接着用接着剤層4には、導電性の付与を目的として、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレス、カーボン、またはセラミック、あるいはニッケル、アルミニウム等を銀で被覆したもののような導電性フィラーを添加してもよく、また熱伝導性の付与を目的として、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレス、シリコン、ゲルマニウム等の金属材料やそれらの合金等の熱伝導性物質を配合してもよい。また接着剤層の硬化収縮を抑制し、密着性、硬度などの特性を向上させる目的で、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、球状シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の公知慣用の無機フィラーを用いる事もできる。これらの添加剤は単独で又は2種以上配合することができ、ダイ接着用接着剤1

00重量部に対して、10~400重量部程度の割合で配合されていてもよい。

【0066】以上、説明したような構成のウエハ貼着用粘着シートに放射線を照射すると、放射線照射後には粘着材層の粘着力は大きく低下し、容易に半導体素子のチップを該粘着シートからピックアップすることができ、またある程度の弾性率が維持されるため、エキスパンディング工程において、所望のチップ間隔を得ることが容易になり、かつチップのズレ等も発生せず、ピックアップを安定して行えるようになる。

【0067】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートには、その使用前には前記ダイ接着用接着剤層4を保護するため、図2に示すようにダイ接着用接着剤層4の上面に剥離性シート5を仮粘着しておくことが好ましい。この剥離性シート5としては、従来公知のものが特に限定されることなく用いられる。

【0068】以下本発明に係る粘着シートの使用方法について説明する。本発明に係る粘着シート1の上面に剥離性シート5が設けられている場合には、該シート5を除去し、次いで粘着シート1のダイ接着用接着剤層4を上向きにして載置し、図3に示すようにして、このダイ接着用接着剤層4の上面にダイシング加工すべき半導体ウエハAを貼着する。この貼着状態でウエハAに図4のようにダイシング、洗浄、乾燥の諸工程が加えられる。この際、ダイ接着用接着剤層4により半導体ウエハは粘着シートに十分に接着保持されているので、上記各工程の間に半導体ウエハが脱落することはない。この時点における放射線硬化型粘着剤層3とダイ接着用接着剤層4との接着力は、1~1000g/25mm程度であり、好ましくは1~500g/25mm程度である。他方、ダイ接着用接着剤4と半導体ウエハとの接着力は、50~2000g/25mm程度であり、好ましくは100~1000g/25mm程度であるので、半導体ウエハとウエハ貼着用粘着シート1とは一体化しており、上記の諸工程中に、半導体ウエハが脱落することはない。

【0069】次に、図5に示すように、紫外線(UV)あるいは電子線(EB)などの放射線Bを粘着シート1の放射線硬化型粘着剤層3に照射し、放射線硬化型粘着剤層3中に含まれる放射線重合性オリゴマーを重合硬化せしめる。放射線照射量は、20~500mW/cm²程度であり、照射時間は0.1~150秒程度である。この時点における放射線硬化型粘着剤層3とダイ接着用接着剤層4との接着力は、1~500g/25mm程度であり、好ましくは1~100g/25mm程度である。他方、ダイ接着用接着剤4と、半導体ウエハまたは半導体ウエハがダイシングされた半導体チップA1、A2、A3、A4(図6参照)との接着力は、50~4000g/25mm程度であり、好ましくは100~3000g/25mm程度である。この結果、放射線硬化型粘着剤層3とダイ接着用接着剤層4との間の粘着力は、チップをピックアップでき

る程度に減少し、かつ放射線硬化型粘着剤層3自体がある程度の弾性率を維持するため、図6に示すエキスパンドにより容易に所望のチップ間隔が得られる。

【0070】粘着シート1への放射線照射は、基材2の放射線硬化型粘着剤層3が設けられていない面から行なう。したがって前述のように、放射線としてUVを用いる場合には基材2は光透過性であることが必要であるが、放射線としてEBを用いる場合には基材2は必ずしも光透過性である必要はない。

【0071】エキスパンディング工程の後、図7に示すように、基材2の下面から突き上げ針杆6によりピックアップすべき半導体チップA1、A2、A3、A4を突き上げ、このチップA1、A2、A3、A4をたとえば吸引コレット7によりピックアップする。チップA1とダイ接着用接着剤層4との間の粘着力は、ダイ接着用接着剤層4と放射線硬化型粘着剤層3との間の粘着力よりも大きい。ため、チップA1のピックアップを行うと、ダイ接着用接着剤層4はチップA1の下面に付着した状態で剥離する(図8参照)。次いで、チップをダイ接着用接着剤4を介してリードフレーム8に載置し加熱する。加熱温度は、通常100〜300℃、好ましくは150〜250℃程度であり、加熱時間は、0.5〜120分間、好ましくは1〜30分間程度である。加熱によりダイ接着用接着剤は再び粘着力を発現し、チップとリードフレームとの接着が完了する(図9参照)。

【0072】このようにして半導体チップA1、A2、A3、A4のピックアップを行なうと、十分なチップ間隔が得られているので簡単にチップをピックアップすることができ、しかも放射線硬化型粘着剤の粘着力は十分に低下しているので、放射線硬化型粘着剤による汚染のない良好な品質のチップが得られる。また、ダイ接着用接着剤を塗布する工程が省略されるため、プロセス上も極めて有利である。

【0073】図10には上記の放射線照射方法の変形例を示すが、この場合には、突き上げ針杆6の内部を中空とし、その中空部に放射線発生源9を設けて放射線照射とピックアップとを同時に行えるようにしており、このようにすると装置を簡単化できると同時にピックアップ操作時間を短縮することができる。

【0074】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また以下の実施例において用いられるポリイミドA〜ポリイミドFは、いずれも以下のような等モルの酸無水物とジアミンとを溶媒中で混合し加熱することにより重合させて得られる。

ポリイミドA：1,2-（エチレン）ビス（トリメリテート無水物）とビス（4-アミノ-3,5-ジメチルフェニ

ル）メタンとから合成した。

ポリイミドB：1,2-（エチレン）ビス（トリメリテート無水物）と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから合成した。

ポリイミドC：1,2-（エチレン）ビス（トリメリテート無水物）とビス（4-アミノ-3,5-ジイソプロピルフェニル）メタンとから合成した。

ポリイミドDは、1,2-（エチレン）ビス（トリメリテート無水物）と2,2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパンとから合成した。

ポリイミドE：1,2-（エチレン）ビス（トリメリテート無水物）および1,10-（デカメチレン）ビス（トリメリテート無水物）の等モル混合物と2,2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパンとから合成した。

ポリイミドF：1,10-（デカメチレン）ビス（トリメリテート無水物）と2,2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパンとから合成した。

【0075】（実施例1）

「放射線硬化型粘着剤の調製」アクリル系粘着剤（アクリル系共重合体 ブチルアクリレート：2-ヒドロキシエチルメタアクリレート：メタアクリル酸ジメチルアミノエステル＝85：10：5）100重量部と、分子量約7000のウレタンアクリレート系オリゴマー110重量部と、硬化剤（芳香族イソシアナート系）5重量部と、UV硬化開始剤（ベンゾフェノン系）4重量部を混合して放射線硬化型粘着剤を調製した。

【0076】「粘着剤シートの作製」厚さ80μmのエチレン・メタクリル酸共重合体フィルム上に、上記の放射線硬化型粘着剤を厚さ10μmとなるように塗布して粘着剤シートを得た。この放射線硬化型粘着剤シートを用いて、「貯蔵弾性率」を評価した。結果を表1に示す。

【0077】「ウエハ貼着用粘着シートの作製」作製した粘着剤シート上に、厚さ30μmとなるように製造したダイ接着用接着剤（ポリイミド樹脂をベースとするフィルム状ダイボンディング剤）層をラミネートしてウエハ貼着用粘着シートを作製した。得られたウエハ貼着用粘着シートを用いて、「分散粒径」、「整列性（エキスパンド時）」および「整列性（ピックアップ時）」の評価を行った。結果を表1に示す。

【0078】（比較例1）実施例1において、アクリル系粘着剤として、ブチルアクリレート・アクリル酸共重合体（ブチルアクリレート：アクリル酸（モル比）＝90：10）を用い、分子量約2000のウレタンアクリレート系オリゴマーを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に併記する。

【0079】

【表1】

	貯蔵弾性率 (MPa)	分散粒径 (μm)	ピックアップ力 ($\text{g}/10\text{mm}^2$)	整列性 (ダイシング時)		整列性 (ピックアップ時) (ピックアップ個数)
				チップ間隔 (μm)	目視判定	
実施例1	1.8	2~8	100	400	均一	100
比較例1	230	±1	1000	150	不均一	0

注1：分散粒子が確認できず、完全相溶系となる。

【0080】なお、表1の実施例1および比較例1において、「貯蔵弾性率」、「分散粒径」、「整列性（エキスパンド時）」および「整列性（ピックアップ時）」は次のようにして評価した。

貯蔵弾性率

実施例1および比較例1によって得られる放射線硬化型粘着剤を80W/cmの高圧水銀灯下に置き、1秒間放射線を照射する。これを円柱状に貼り合わせ、底面 ϕ 8mm、高さ5mmとし、これを粘弾性測定に供した。放射線硬化後の試料の貯蔵弾性率は、レオメトリックス（製）RDS-IIを用いて剪断法により測定された。測定条件は、23℃、500rad/秒である。

分散粒径

実施例1および比較例1によって得られる粘着剤シートの粘着剤層を80W/cmの高圧水銀灯下に置き、1秒間放射線を照射し、硬化後の粘着剤層表面を600倍の顕微鏡で観察して、顕微鏡内のスケールにて硬化部分の粒径を実測することで「分散粒径」を決定した。

整列性（エキスパンド時）

実施例1および比較例1によって得られる粘着剤シートにシリコンウエハを貼付した後、10mm×10mmにダイシングし、その後、粘着剤層に紫外線を空冷式高圧水銀灯（80W/cm、照射距離10cm）により照射した。次にエキスパンディング治具（ヒューグル社製HS-1010）にて10mmエキスパンドし、ピックアップ力、チップ間隔を測定し、同時にチップの配列を目視により判定した。

整列性（ピックアップ時）

上記の操作の後、ダイボンダー装置（新川社製PA-10）によるピックアップ試験を行った。ピックアップを試みたチップ100個の内、幾つをピックアップできたかで評価した。

【0081】（実施例2、比較例2）表2に示すポリイミド100g及びエポキシ樹脂10gに、有機溶媒280gを加えて溶解させる。ここに、銀粉を所定量加えて、良く攪拌し、均一に分散させ、塗工用ワニスとした。この塗工ワニスをキャリアフィルム（OPPフィルム：二軸延伸ポリプロピレン）上に塗工し、熱風循環式乾燥機の中で加熱して、溶媒を揮発乾燥させ、表2に示

す組成、吸水率のフィルム状ダイ接着用接着剤を製造した。このダイ接着用接着剤を、実施例1で作製した粘着剤シートにラミネートして、ウエハ貼着用粘着シートを作製した。厚み300 μm 、#2000研磨のシリコンウエハの裏面に上記で作製したウエハ貼着用粘着シートを貼付し、上記整列性評価時と同様の条件で紫外線照射後、8mm×10mmにダイシングし、ダイ接着用接着剤層とともにチップをピックアップした。得られたダイ接着用接着剤層付シリコンチップを、リードフレームのタブ上に温度300℃、圧力12.5gf/mm²、時間5秒で加熱してシリコンチップをマウントし、次いでワイヤボンディングを行い、さらに封止材（日立化成工業株式会社製、商品名CEL-9000）でモールドして半導体装置を製造した。半導体装置はQFP（Quad Flat Package）パッケージで14×20×1.4mmとし、またチップサイズは8×10mm、リードフレームは42アロイリードフレームを使用した。封止後の半導体装置を85℃、85%RHの恒温恒湿器中で168時間処理した後、IRリフロー炉で240℃、10秒加熱した。その後、半導体装置をポリエステル樹脂で成型し、ダイヤモンドカッターで切断した断面を顕微鏡で観察して、次式によりリフロックラック発生率（%）を測定し、耐リフロックラック性を評価した。

$(\text{リフロックラックの発生数}/\text{試験数}) \times 100$

=リフロックラック発生率（%）

評価結果を表2に併記する。

【0082】比較のために、予めダイシングしたシリコンチップを、ウエハ貼着用粘着シートの代わりに日立化成工業株式会社製銀ペースト（商品名エピナール）を8mg、リードフレームのタブ上に塗付し、シリコンチップを載せ、スクラブを掛けて十分に塗れ広げさせ、150℃×1時間の条件で硬化した以外は実施例2と同様にマウントして半導体装置を作製し、耐リフロックラック性を評価した。評価結果を表2に併記する。また、実施例3～5においても上記ペーストを比較例2として使用した。

【0083】

【表2】

no.	フィルムの組成		吸水率 (%)	リフロークラック 発生率(%)
	ポリイミド	Ag含量 (wt%)		
1	ポリイミドA	8.0	2.0	100
2	ポリイミドB	8.0	1.8	100
3	ポリイミドC	8.0	1.8	100
4	ポリイミドD	5.2	1.5	0
5	ポリイミドE	6.0	1.2	0
6	ポリイミドE	0	1.0	0
7	ポリイミドF	6.0	0.9	0
8	ポリイミドF	0	0.8	0
9	ポリイミドF	4.0	0.7	0
10	ポリイミドF	8.0	0.4	0
比較例2	銀ペースト		1.7	100

(銀ペーストは、日立化成工業株式会社製 商品名エビ

ナールを使用した。)

【0084】なお、吸水率測定方法は、つぎの通りである。50×50mmの大きさに180℃×1時間の条件で硬化したダイ接着用接着剤をサンプルとし、サンプルを真空乾燥機中で、120℃、3時間乾燥させ、デシケータ中で放冷後、乾燥重量を測定しM1とした。サンプルを蒸留水に室温で24時間浸せきしてから取り出し、サン

30 プル表面をろ紙でふきとり、すばやく秤量してM2とした。

$$[(M2-M1) / (M1/d)] \times 100 = \text{吸水率 (vol\%)}$$

として、吸水率を算出した。dは接着剤層の密度である。

【0085】(実施例3) 表3に示すポリイミド100g及びエポキシ樹脂10gに、有機溶媒280gを加えて溶解させた。ここに、銀粉を所定量加えて、良く攪拌し、均一に分散させ、塗工用ワニスとした。この塗工ワ 40 ニスから、実施例2と同様にして、表3に示す組成、飽

和吸湿率のフィルム状ダイ接着用接着剤を製造した。このダイ接着用接着剤を、実施例1で作製した粘着剤シートにラミネートして、ウエハ貼着用粘着シートを作製した。上記で作製したウエハ貼着用粘着シートを使用して、実施例2と同様にダイシングし、ダイ接着用接着剤層付シリコンチップをピックアップした。得られたダイ接着用接着剤層付シリコンチップを、リードフレームのタブ上に、No. 1～6および比較例では、温度300℃、圧力12.5gf/mm²、時間5秒で、No. 7～10では、温度230℃、圧力0.6gf/mm²、時間1秒でマウントした。次いで、実施例2と同様に行って同パッケージの半導体装置を製造した。封止後の半導体装置を実施例2と同様にして、耐リフロークラック性を評価した。評価結果を表3に併記する。

【0086】

【表3】

no.	フィルムの組成		飽和吸湿率 (%)	リフロークラック 発生率(%)
	ポリイミド	Ag含量 (wt%)		
1	ポリイミドA	80	1.7	100
2	ポリイミドB	80	1.5	100
3	ポリイミドC	80	1.4	100
4	ポリイミドD	80	1.0	0
5	ポリイミドD	60	0.8	0
6	ポリイミドD	40	0.6	0
7	ポリイミドF	0	0.5	0
8	ポリイミドF	60	0.4	0
9	ポリイミドF	52	0.3	0
10	ポリイミドF	40	0.2	0
比較例2	銀ペースト		1.2	100

【0087】飽和吸湿率測定方法は、つぎの通りである。180℃×1時間の条件で硬化したダイ接着用接着剤を直径100mmの円形フィルム状に切断し、これをサンプルとした。サンプルを真空乾燥機中で、120℃、3時間乾燥させ、デシケータ中で放冷後、乾燥重量を測定しM1とした。サンプルを85℃、85%RHの恒温恒湿槽中で吸湿してから取り出し、すばやく秤量して秤量値が一定になったとき、その重量をM2とした。

$$[(M2-M1) / (M1/d)] \times 100 = \text{飽和吸湿率 (vol\%)}$$

として、飽和吸湿率を算出した。なお、dは接着剤層の密度である。

【0088】(実施例4) ポリイミドF100g及びエポキシ樹脂10gに、溶媒としてジメチルアセトアミド140g、シクロヘキサノン140gを加えて溶解させた。ここに、銀粉74gを加えて、良く攪拌し、均一に

分散させ、塗工用ワニスとした。この塗工ワニスから、実施例2と同様にして、表4に示す組成、残存揮発分のフィルム状ダイ接着用接着剤を製造した。このダイ接着用接着剤を、実施例1で作製した粘着剤シートにラミネートして、ウエハ貼着用粘着シートを作製した。上記で作製したウエハ貼着用粘着シートを使用して、実施例2と同様にダイシングし、ダイ接着用接着剤層付シリコンチップをピックアップした。得られたダイ接着用接着剤層付シリコンチップを、リードフレームのタブ上に、温度230℃、圧力0.6gf/mm²、時間1秒でシリコンチップをマウントした。ついで、実施例2と同様に行って同パッケージの半導体装置を製造した。封止後の半導体装置について実施例2と同様に耐リフロークラック性を評価した。評価結果を表4に併記する。

【0089】

【表4】

no.	乾燥温度 (℃)	乾燥時間 (分)	残存揮発分 (wt%)	フィルム中 のボイド	リフロークラック 発生率(%)
1	80	30	6.5	あり	100
2	100	2	4.9	あり	100
3	100	4	4.2	あり	100
4	100	10	3.8	あり	80
5	100	30	3.5	あり	60
6	120	10	3.0	なし	0
7	120	75	2.2	なし	0
8	140	10	2.0	なし	0
9	160	10	1.5	なし	0
10	140	60	1.2	なし	0
11	160	30	0.7	なし	0
比較例2	銀ペースト		15.0	あり	100

【0090】残存揮発分測定方法は、つぎの通りである。50×50mmの大きさに切断した180℃×1時間の条件で硬化したダイ接着用接着剤をサンプルとし、サンプルの重量を測定しM1とし、サンプルを熱風循環恒温槽中で200℃、2時間加熱後、秤量としてM2とし、

$$[(M2-M1)/M1] \times 100 = \text{残存揮発分 (wt\%)}$$

として、残存揮発分を算出した。

【0091】(実施例5) ポリイミドD100g及びエポキシ樹脂10gに、溶媒としてジメチルアセトアミド 30 140g、シクロヘキサノン140gを加えて溶解させた。ここに、銀粉74gを加えて、良く攪拌し、均一に分散させ、塗工用ワニスとした。この塗工ワニスから、実施例2と同様にして表5に示す組成、ボイド体積率を有するフィルム状ダイ接着用接着剤を製造した。このダ

イ接着用接着剤を、実施例1で作製した粘着剤シートにラミネートして、ウエハ貼着用粘着シートを作製した。なお、ここで、ボイド体積率とは、半導体素子を支持部材に接着した段階で、ダイ接着用接着剤層内部と、前記ダイ接着用接着剤層及び支持部材の界面とに存在するボイドの体積率である。上記で作製したウエハ貼着用粘着シートを使用して、実施例2と同様にしてダイシングし、ダイ接着用接着剤と共にチップをピックアップした。得られた接着剤層付シリコンチップを、実施例2と同様にリードフレームのタブ上にマウントし、同パッケージの半導体装置を製造した。封止後の半導体装置を実施例2と同様に耐リフロークラック性を評価した。評価結果を表5に併記する。

【0092】

【表5】

no.	乾燥温度 (℃)	乾燥時間 (分)	ポイドの 体積率(%)	リフロークラック 発生率(%)
1	80	30	30	100
2	100	2	22	100
3	100	10	17	80
4	120	10	10	0
5	120	75	7	0
6	140	10	5	0
7	160	30	0	0
比較例2	銀ペースト		40	100

【0093】ポイド体積率測定方法は、つぎの通りである。リードフレームとシリコンチップとをダイ接着用接着剤層で実施例2と同じ条件で接着してサンプルを作製し、軟X線装置を用いて、サンプル上面から観察した画像を写真撮影した。写真のポイドの面積率を画像解析装置によって測定し、上面から透視したポイドの面積率＝ポイドの体積率(%)とした。

【0094】(実施例6)表6に示すポリイミドD100g及びエポキシ樹脂10gに、有機溶媒280gを加えて溶解させた。ここに、銀粉を所定量加えて、良く攪拌し、均一に分散させ、塗工用ワニスとした。この塗工ワニスから、実施例2と同様にして表6に示す組成、ピール強度を有するフィルム状ダイ接着用接着剤を製造した。このダイ接着用接着剤を、実施例1で作製した粘着剤シートにラミネートして、ウエハ貼着用粘着シートを作製した。ここで、ピール強度は、半導体素子を支持部

材にダイ接着用接着剤層を介して接着した段階でのダイ接着用接着剤層のピール強度である。上記で作製したウエハ貼着用粘着シートを使用して、実施例2と同様にダイシングし、ダイ接着用接着剤層付シリコンチップをピックアップした。得られたダイ接着用接着剤層付シリコンチップを、リードフレームのタブ上に、No. 1～5については温度300℃、圧力12.5gf/mm²、時間5秒で、No. 6～10については温度230℃、圧力0.6gf/mm²、時間1秒でマウントした。次いで、実施例2と同様に行って同パッケージの半導体装置を製造した。封止後の半導体装置を実施例2と同様に耐リフロークラック性を評価した。評価結果を表6に併記する。

【0095】

【表6】

no.	フィルムの組成 ポリイミド Ag 含量 (wt%)	ピール強度 (kgf/ 5×5mmチップ)	リフロークラック 発生率(%)
1	ポリイミドB 80	0.2	100
2	ポリイミドC 80	0.3	100
3	ポリイミドA 80	0.4	80
4	ポリイミドD 80	0.5	0
5	ポリイミドF 80	0.7	0
6	ポリイミドF 0	0.8	0
7	ポリイミドF 30	1.0	0
8	ポリイミドF 20	1.5	0
9	ポリイミドF 40	> 2.0	0
10	ポリイミドF 52	> 2.0	0

【0096】（ピール強度測定方法）厚み300 μ m、
#2000研摩のシリコンウエハの裏面に実施例6で作
製したウエハ貼着用粘着剤シートを貼付し、紫外線照射
後、5mm×5mmにダイシングし、ダイ接着用接着剤
層とともにピックアップし、得られた接着剤層付シリコ
ンチップを、リードフレームのタブ表面等の半導体素子
を支持する支持部材に接着したもの、を、240℃の熱盤
上に、20秒間保持し、図11に示すように、プッシュ
ブルゲージを用いて、試験速度0.5mm/分でピール
強度を測定した。図11においては、A1はチップ、4
はダイ接着用接着剤層、8はリードフレーム、24はプ
ッシュブルゲージ、25は熱盤である。尚、この場合に
は240℃、20秒間に保持して測定したが、半導体装
置の使用目的によって半導体装置を実装する温度が異な
る場合は、その半導体装置実装温度で保持して測定し
た。

【0097】（実施例7）ポリイミドF100g及びエ
ポキシ樹脂10gに、有機溶媒280gを加えて溶解さ
せた。ここに、銀粉を所定量加えて、良く攪拌し、均一
に分散させ、塗工用ワニスとした。この塗工ワニスか
ら、実施例2と同様にして表7のような250℃での弾
性率を示すフィルム状ダイ接着用接着剤を製造した。こ
のダイ接着用接着剤を、実施例1で作製した粘着剤シー
トにラミネートして、ウエハ貼着用粘着シートを作製し
た。上記で作製したウエハ貼着用粘着シートを使用し
て、実施例2と同様にしてダイシングし、ダイ接着用接
着剤と共にチップをピックアップした。得られた接着剤
層付シリコンチップを、表7に示すダイボンディング条
件でマウントした。このピール強度を表7に併記する。

【0098】

【表7】

no.	フィルム組成		フィルム 弾性率 (MPa)	ダイボンディング条件		ピール強度 (Kgf/ 5×5mmチップ)
	ポリイミド	Ag 含量 (wt%)		温度 (℃)	圧力 (gf/md)	
1	ポリイミドF	60	10	230	2.0	> 2.0
2	ポリイミドF	40	2	230	2.0	> 2.0
3	ポリイミドF	0	1	230	2.0	0.8

【0099】（フィルム弾性率測定法）フィルム状に180℃×1時間の条件で硬化したダイ接着用接着剤を、

（株）東洋精製製作所製レオグラフソリッドS型を用いて、昇温速度5℃/min、周波数10Hzで、動的粘弾性を測定し、250℃における貯蔵弾性率E'を弾性率とした。

（ピール強度測定法）実施例6と同じである。

【0100】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明に係るウエハ貼着用粘着シートによれば、放射線照射後には、放射線硬化型粘着剤層の粘着力が大きく低下し、容易に半導体素子とダイ接着用接着剤とを該粘着シートからピックアップすることができる。またある程度の弾性率が維持されるため、エキスパンディング工程において、所望のチップ間隔を得ることが容易になり、かつチップのズレ等も発生せず、ピックアップを安定して行えるようになる。しかもチップをリードフレームに接着する際に、ダイ接着用接着剤をチップ裏面に塗布する工程を省略できるため、プロセス上も極めて有利である。さらにそのダイ接着剤層の物性値を所定の値に設定することにより、実装したパッケージの信頼性、特に耐リフロー性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートの一例の断面図である。

【図2】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートの別の例の断面図である。

【図3】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートにウエハを貼着した状態を示す。

【図4】本発明に係るウエハ貼着用粘着シートを半導体

ウエハのダイシング工程に用いた場合の説明図である。

【図5】図4に示す工程の後、ウエハ貼着用粘着シートに、裏面から放射線を照射した状態を示す。

【図6】図5に示す工程の後、ウエハ貼着用粘着シートをエキスパンドした状態を示す。

【図7】図6に示す工程の後、チップをピックアップする工程を示す。

【図8】ピックアップされたチップとダイ接着用接着剤を示す。

【図9】チップをリードフレームにボンディングした状態を示す。

【図10】図5に示した放射線照射方法の一変形例を示す。

【図11】プッシュブルゲージを用いてピール強度を測定する方法を説明する正面図である。

【符号の説明】

- 1…ウエハ貼着用粘着シート
- 2…基材
- 3…放射線硬化型粘着剤層
- 4…ダイ接着用接着剤層
- 5…剥離性シート
- 6…突き上げ針杆
- 7…吸引コレット
- 8…リードフレーム
- 9…放射線発生源
- 24…プッシュブルゲージ
- 25…熱盤
- A…ウエハ
- A1、A2、A3、A4…チップ
- B…放射線

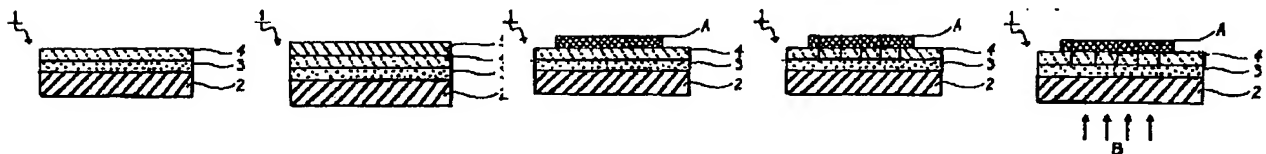
【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

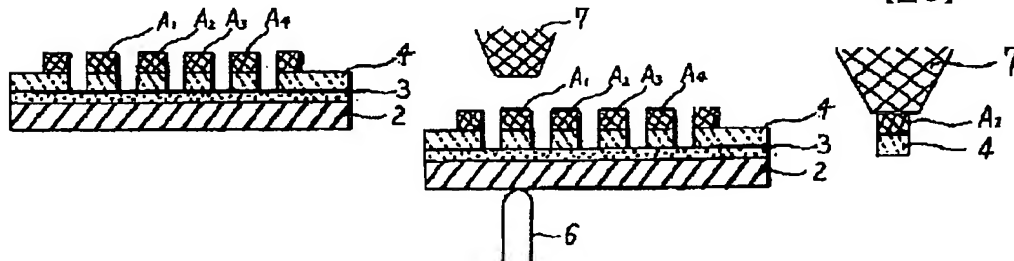
【図5】



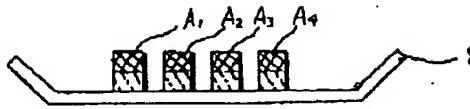
【図6】

【図7】

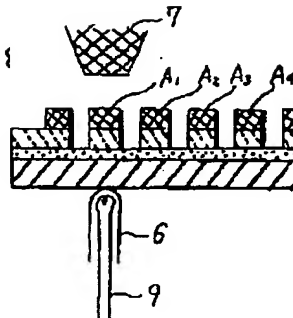
【図8】



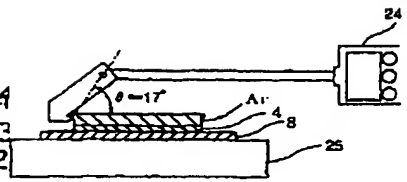
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72) 発明者 杉浦 実
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
(72) 発明者 増子 崇
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

20

Fターム(参考) 4J004 AA02 AA06 AA09 AA10 AA11
AA12 AA13 AA14 AB06 CA04
CA05 CA06 EA06 FA05
5F031 CA02 HA02
5F047 BA33 BA34 BA35 BA36 BA37
BA38 BA39 BA40 BB19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.